



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
23 Offenlegungstag:

P 31 13 588.9
3. 4. 81
28. 10. 82

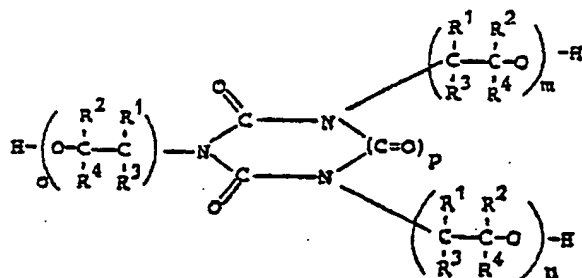
DE 31 13588 A1

70 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Hattel, Hans, Dr., 5000 Köln, DE; Rottmaier, Ludwig, 5068
Odenthal, DE; Hlger, Hans-Walter, Dr., 5064 Rösraih, DE;
Merten, Rudolf, Dr., 5090 Leverkusen, DE

64 Hochelastische Urethangruppen aufweisende Schaumstoffe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von hochelastischen, Urethangruppen aufweisenden Schaumstoffen durch Umsetzung von mindestens zwei Hydroxygruppen aufweisenden Polyethern vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 mit modifizierten Polyisocyanaten in Gegenwart von Verbindungen der allgemeinen Formel

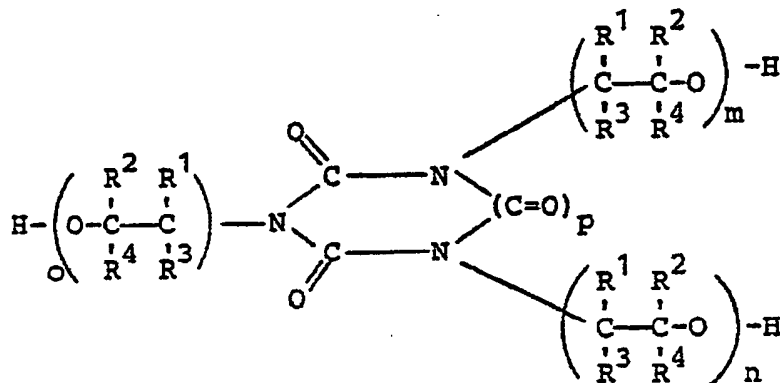


In der R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen aliphatischen C₁-C₄-Alkyl-Rest bedeuten, m, n und o gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen und p 0 oder 1 bedeutet, als Vernetzungsmittel und Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen. (31 13 588)

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochelastischen, Urethangruppen aufweisenden, nicht schrumpfenden Schaumstoffen mit einheitlichem mechanischen Eigenschaftsbild über den Blockquerschnitt und dünner Oberflächenhaut durch Umsetzung von mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyethern vom Molekulargewicht 400 bis 10.000 mit modifizierten Polyisocyanaten in Gegenwart von Vernetzungsmitteln und Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Emulgatoren, Stabilisatoren, organischen Treibmitteln und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel



in der
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind

und Wasserstoff oder einen aliphatischen C_1 - C_4 -Alkyl-Rest bedeuten, m, n und o gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen und p 0 oder 1 bedeutet, verwendet werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel m, n und o 1 bedeuten.
4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel 1,2,3-Tris-(2-hydroxyethyl)-triazolidin-3,5-dion verwendet wird.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Polyether, verwendet wird.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat ein Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Carbodiimidgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Biuretgruppen aufweisendes Toluylendiisocyanat und/oder -Diphenylmethandiisocyanat verwendet wird.

. 3.

7. Hochelastische Schaumstoffe, erhalten nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6.
8. Verwendung der hochelastischen Schaumstoffe gemäß Anspruch 7 zur Herstellung von Sitz- und Rückenpolsterungen.

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen GM/ABc

Hochelastische Urethangruppen aufweisende Schaumstoffe,
ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen, offenzelligen, Urethangruppen-aufweisenden Schaumstoffen aus Polyetherpolyolen, Polyisocyanaten, Wasser, Katalysatoren, Emulgatoren beziehungsweise Stabilisatoren, Vernetzungsmitteln und gegebenenfalls organischen Treibmitteln.

Hochelastische Polyurethanschaumstoffe werden hauptsächlich in der Polsterindustrie zur Herstellung von Sitz und Rückenpolstern eingesetzt. Diese hochelastischen Schaumstoffe weisen einen besonders hohen Sitzkomfort auf, der vergleichbar ist mit dem von Naturlatexschaum beziehungsweise dem aus Kombinationen gebräuchlicher Polstermaterialien wie Federkern, Naturhaar oder Watte.

Die Qualität eines hochelastischen Schaumstoffes wird physikalisch durch den Stauchfaktor- auch SAG-Faktor genannt - charakterisiert; das ist der Quotient aus der Härtezahl bei 65 %iger und 25 %iger Stauchung, wobei die gesamte Verformung während jeweils einer Minute konstant gehalten wird. Zur Erzielung guter Pol-

stereigenschaften sollte der Stauchfaktor einen Wert über 2,5 besitzen. Darüber hinaus sollte die Kraft-Verformungskennlinie kein Plateau aufweisen, das heißt bei geringer Kraftänderung sollte nur eine geringe Änderung der Verformung eintreten.

Gleichzeitig erwartet man von einem Schaumstoff, der als Polstermaterial eingesetzt werden soll, möglichst hohe Zug- und Bruchdehnungseigenschaften, um ein Zerreißen bei mechanischer Beanspruchung, wie sie beispielsweise beim Überziehen mit Textilien erfolgt, zu vermeiden. Aus wirtschaftlichen Gründen soll bei gegebener Rohdichte die Härte möglichst hoch sein, wobei Schaumstoffe mit Rohdichten zwischen 15 und 40 kg/m³ besonders bevorzugt sind.

Um diese verschiedenen Forderungen zu erfüllen, wurde einerseits versucht, inerte Füllstoffe organischer oder anorganischer Art einzusetzen. Stand der Technik ist dabei die Zugabe fester Zusatzstoffe in eine der zur Verschäumung dienenden Komponente oder die direkte Zugabe zum Verschäumungsgemisch in einer Mischkammer.

Ferner wurde auch versucht, den Füllstoff in der Polyolkomponente durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition herzustellen. Andererseits können hochelastische Schaumstoffe dadurch hergestellt werden, daß man als Isocyanatkomponente modifizierte Polyisocyanate, beispielsweise Allophanat-, Biuret-, oder

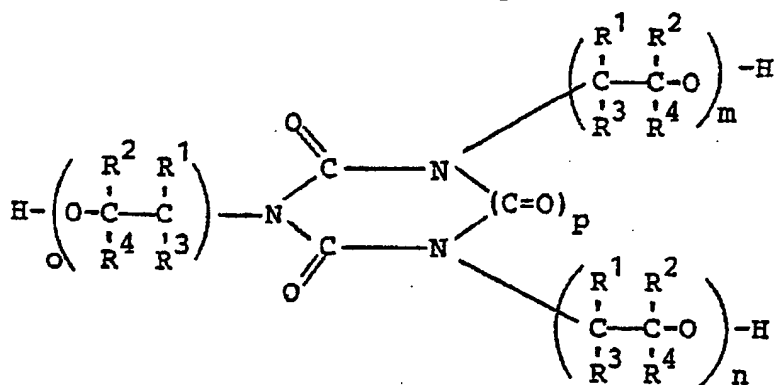
Urethan-Gruppen enthaltende Isocyanate einsetzt. Zur Schaumstoffherstellung benötigt man in einem solchen Fall üblicherweise polyfunktionelle OH- und/oder NH-beziehungsweise NH_2 -Gruppen enthaltende Verbindungen als Vernetzer.

Es hat sich aber gezeigt, daß sich nach den üblichen Verfahren hochelastische Schaumstoffe nur mit erheblichem Produktionsrisiko, wie beispielsweise Schrumpfanfälligkeit, uneinheitliche Verteilung der mechanischen Eigenschaften über den Blockquerschnitt und Verdichtung der Blockrandzonen, insbesondere der Oberflächenhaut, herstellen lassen. Teilweise können diese Störungen durch Einsatz handelsüblicher Kaltschaumstabilisatoren behoben werden, wobei jedoch eine Verminderung der Stauchhärte in Kauf genommen werden muß. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, diese Nachteile zu vermeiden und in technisch einfacher Weise hochelastische Schaumstoffe mit verbesserten Zug- und Bruchdehnungseigenschaften unter erheblich vermindertem Produktionsrisiko herzustellen.

Überraschenderweise kann dieses Ziel dadurch erreicht werden, daß man die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen aus Polyetherpolyolen, modifizierten Polyisocyanaten, Wasser, Katalysatoren, Stabilisatoren und gegebenenfalls organischen Treibmitteln in Gegenwart von speziellen Vernetzern durchführt. Nach den bisherigen Erfahrungen führt höhere Vernetzung zu einer stärkeren Geschlossenzelligkeit und damit erhöhter Schrumpfnegung der Schaumstoffe. Die Tatsache, daß

gerade die Kombination von modifizierten Isocyanaten, welche bereits selbst Verzweigungsstellen im Molekül aufweisen, und den erfindungsgemäßen Vernetzern zu hochelastischen, nicht schrumpfenden Schaumstoffen mit erhöhter mechanischer Festigkeit führt, war nicht vorhersehbar, da die gewünschten Eigenschaften in Summe bisher nicht zu erzielen waren, sich sogar gegenseitig aufhoben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochelastischen, Urethangruppen aufweisenden, nicht schrumpfenden Schaumstoffen mit einheitlichem mechanischen Eigenschaftsbild über den Blockquerschnitt und dünner Oberflächenhaut durch Umsetzung von mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyethern vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 mit modifizierten Polyisocyanaten in Gegenwart von Vernetzungsmitteln und Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Emulgatoren, Stabilisatoren, organischen Treibmitteln und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel



in der
 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen aliphatischen C_1 - C_4 -Alkylrest bedeuten, m, n oder o gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen und p 0 oder 1 bedeutet, verwendet werden.

Bevorzugt ist, daß in der allgemeinen Formel R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten.

Ferner ist bevorzugt, daß in der allgemeinen Formel m, n und o 1 bedeuten.

Ein besonders bevorzugtes Vernetzungsmittel ist 1,2,3-Tris-(2-hydroxyethyl)-triazolidin-3,5-dion.

Erfindungsgemäß ist weiter bevorzugt, daß als Polyisocyanat ein Urethangruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Carbodiimidgruppen und/oder ein Biuretgruppen enthaltendes Toluylendiisocyanat und/oder -Diphenylmethandiisocyanat verwendet wird.

Die Erfindung betrifft auch hochelastische Schaumstoffe, erhalten nach den obengenannten erfindungsgemäßen Verfahren und deren Verwendung zur Herstellung von Sitz- und Rückenpolsterungen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden eingesetzt:

1. Als Ausgangskomponenten aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und hetero-

cyclische Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten, ferner zum Beispiel Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der GB-Patentschrift 994 890, der BE-Patentschrift 761 626 und der NL-Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-Patentschrift 3 001 973, in den DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der BE-Patentschrift 752 261 oder in den US-Patentschriften 3 394 164 und 3 644 457 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der DE-Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den US-Patentschriften 3 124 605, 3 201 372 und 3 124 605 sowie in der GB-Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telemerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den GB-Patentschriften 956 474 und 1 072 956, in der US-Patentschrift 3 567 763 und

in der DE-Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der DE-Patentschrift 1 072 385 und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate gemäß der US-Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Bevorzugte Polyisocyanate sind:

Modifizierte Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat beziehungsweise vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Isocyanuratgruppen, Allophanatgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen.

2. Als Ausgangskomponenten ferner Polyether mit mindestens zwei Hydroxylgruppen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400-10 000, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Polyether, speziell solche vom Molekulargewicht 3000 bis 6000, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Polyestern, Polythioethern, Polyacetalen, Polycarbonaten und Polyesteramiden in untergeordneten Men-

. M.

gen (0,5-50, bevorzugt 1-30 Gew.-%, bezogen auf Polyether).

- a) Die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Äthylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyäther (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.
- b) Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren,

Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

- c) Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z.B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.
- d) Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).
- e) Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

- f) Die gegebenenfalls in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden.
- g) Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z.B. Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.
- h) Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren noch in der verschiedensten Weise modifiziert werden: So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 2 210 839 (US-Patentschrift 3 849 515) und 2 544 195 ein Gemisch aus verschiedenen Polyhydroxylverbindungen (z.B. aus einem Polyäther- und einem Polyesterpolyol) durch Verätherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Ätherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist. Es ist auch möglich, z.B. gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 559 372 in die Polyhydroxylverbindungen Amidgruppen oder gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 620 487 durch Umsetzung mit poly-

funktionellen Cyansäureestern Triazingruppen einzuführen. Durch Umsetzung eines Polyols mit einer weniger als äquivalenten Menge eines Diisocyanato-carbodiimids und anschließende Reaktion der Carbodiimidgruppe mit einem Amin, Amid, Phosphit oder einer Carbonsäure erhält man Guanidin-, Phosphonoformamidin- bzw. Acylharnstoffgruppen aufweisende Polyhydroxylverbindungen (DE-Offenlegungsschriften 2 714 289, 2 714 292 und 2 714 293). Von besonderem Interesse ist es in manchen Fällen, die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen durch Reaktion mit Isatosäureanhydrid vollständig oder teilweise in die entsprechenden Anthranilsäureester überzuführen, wie es in den DE-Offenlegungsschriften 2 019 432 und 2 619 840 bzw. den US-Patentschriften 3 808 250, 3 975 428 und 4 016 143 beschrieben ist. Man erhält auf diese Weise höhermolekulare Verbindungen mit endständigen aromatischen Aminogruppen.

Durch Umsetzung von NCO-Präpolymeren mit Hydroxylgruppen aufweisenden Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und anschließende Hydrolyse erhält man gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 546 536 bzw. US-Patentschrift 3 865 791 höhermolekulare, endständige Aminogruppen aufweisende Verbindungen. Weitere Herstellungsverfahren für höhermolekulare Verbindungen mit endständigen Aminogruppen oder Hydrazidgruppen werden in der DE-Offenlegungsschrift 1 694 152 (US-Patentschrift 3 625 871) beschrieben.

- i) Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen

hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyätherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit. Polyhydroxylverbindungen,
Le A 20 960

- 13 -
• 16 •

in welche durch radikalische Pfropfpolymerisation mittels ungesättigter Carbonsäuren sowie gegebenenfalls weiterer olefinisch ungesättigter Monomere Carboxylgruppen eingeführt wurden (DE-Offenlegungsschriften 2 714 291, 2 739 620 und 2 654 746) können mit besonderem Vorteil in Kombination mit mineralischen Füllstoffen eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10 000, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

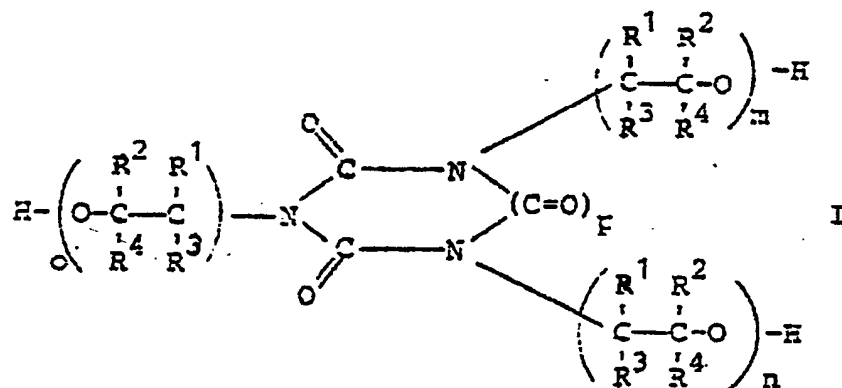
Von besonderem Vorteil ist es dabei in manchen Fällen, niedrigschmelzende und hochschmelzende Polyhydroxylverbindungen miteinander zu kombinieren (DE-Offenlegungsschrift 2 706 297).

Le A 20 960

- 14 -

17.

3. Erfindungsgemäß werden als weitere Ausgangskomponenten Vernetzungsmittel der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen aliphatischen C_1 - C_4 -Alkyl-Rest bedeuten, m , n und o gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen und p 0 oder 1 bedeutet, eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzern der allgemeinen Formel I soll bevorzugt R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff oder Methylgruppen, besonders bevorzugt für Wasserstoff stehen, während für m , n und o vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1, stehen soll.

Solche erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer der allgemeinen Formel I, in denen $p = 1$ bedeutet, sind literaturbekannt und können nach bekannten

Verfahren aus Isocyanursäure und Ethenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, zum Beispiel analog der US-Patentschrift 3 088 948 hergestellt werden. Ein solcher Vernetzer ist zum Beispiel das handelsübliche Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (THEIC).

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer der allgemeinen Formel I, in denen $p = 0$ bedeutet, ist literaturbekannt und kann nach bekannten Verfahren aus 1,2,4-Triazolidin-3,5-dion und Ethenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid analog der DE-OS 2 908 627 hergestellt werden.

Dabei werden bevorzugt niedermolekulare Triole, das heißt m , n und o steht für 1, verwendet. Selbstverständlich spielt es keine Rolle, ob dabei reine Verbindungen, welche häufig mittels Kristallisation hergestellt werden können, eingesetzt werden oder ob die bei der Alkoxylierung erhältlichen technischen Produkte zum Einsatz kommen.

Die besten Ergebnisse werden mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzern der allgemeinen Formel I, worin p für 0 steht, erhalten, so daß als bevorzugte Verbindungen 1,2,4-Tris(2-hydroxyethyl)- und 1,2,4-Tris-(2-hydroxypropyl)-triazolidin-3,5-dion Verwendung finden.

Zusatz von Wasser erhöht die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Vernetzer, so daß eine maschi-

Äthanolamin, Diäthanolamin, N-Methyldiäthanolamin, Triäthanolamin und 3-Aminopropanol.

Als niedermolekulare Polyole kommen erfindungsgemäß ggf. auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen ("Formose") bzw. die hieraus durch Reduktion erhaltenen mehrwertigen Alkohole ("Formit) in Frage, wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von zur Endiolbildung befähigten Verbindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-Offenlegungsschriften 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186, 2 738 154 und 2 738 512). Um Kunststoffe mit verbesserter Flammwidrigkeit zu erhalten, setzt man diese Formosen mit Vorteil in Kombination mit Aminoplastbildnern und/oder Phosphiten ein (DE-Offenlegungsschriften 2 738 513 und 2 738 532). Auch Lösungen von Polyisocyanatpolyadditionsprodukten, insbesondere von ionische Gruppen aufweisenden Polyurethanharnstoffen und/oder von Polyhydrazodicarbonamiden, in niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen kommen erfindungsgemäß als Polyolkomponente in Betracht (DE-Offenlegungsschrift 2 638 759).

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isoxyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32-400 verwendet werden.

Solche Mischungen können auch technische Stoffgemische sein, wie zum Beispiel Gemische aus niedermolekularen Polyolen, die durch Reduktion von Gemischen von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen ("Formose")

erhalten werden, wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von zur Endiolbildung befähigten Verbindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-Offenlegungsschriften 2 619 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 154, 2 738 512, 2 756 270 und 2 831 659).

Erfindungsgemäß können auch Aminoverbindungen vom Molekulargewicht 32-400 in untergeordneten Mengen mit eingesetzt werden.

Geeignete aliphatische Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,4-Tetramethyldiamin, 1,11-Undecamethyldiamin, 1,12-Dodecamethyldiamin sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan ("Isophorondiamin"), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiamin sowie deren Gemische, Perhydro-2,4'- und 4,4'-diaminodiphenylmethan, p-Xylyldiamin, Bis-(3-aminopropyl)-methylvamin, Diamino-perhydroanthrazene (DE-Offenlegungsschrift 2 638 731) und cycloaliphatische Triamine gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 614 244. Auch Hydrazin und substituierte Hydrazine, z.B. Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide kommen erfindungsgemäß in Betracht, z.B. Carbodihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, β -Methyladipinsäure, Sebazinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure; Semicarbazido-alkylen-hydrazide wie z.B. β -Semicarbazidopropionsäurehydrazid (DE-Offenlegungsschrift 1 770 591), Semicarbazido-alkylencarbazinester wie z.B. 2-Semicar-

bazidoäthyl-carbazinester (DE-Offenlegungsschrift 1 918 504) oder auch Amino-semicarbazid-Verbindungen wie z.B. 8-Aminoäthyl-semicarbazido-carbonat (DE-Offenlegungsschrift 1 902 931). Zur Steuerung ihrer Reaktivität können die Aminogruppen ganz oder teilweise durch Aldimin- bzw. Ketimin-Gruppen blockiert sein (US-Patentschrift 3 734 894; DE-Offenlegungsschrift 2 637 115).

Als Beispiele für aromatische Diamine seien Bisanthranilsäureester gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 040 644 und 2 160 590, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoessäureester gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 025 900, die in den DE-Offenlegungsschriften 1 803 635 (US-Patentschriften 3 681 290 und 3 736 350), 2 040 650 und 2 160 589 beschriebenen estergruppenhaltigen Diamine, die Äthergruppen aufweisenden Diamine gemäß DE-Offenlegungsschriften 1 770 525 und 1 809 172 (US-Patentschriften 3 654 364 und 3 736 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-Phenylendiamine (DE-Offenlegungsschriften 2 001 772, 2 025 896 und 2 065 869), 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, Toluyldiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldisulfide (DE-Offenlegungsschrift 2 404 976), Diaminodiphenyldithioäther (DE-Offenlegungsschrift 2 509 404), durch Alkylthiogruppen substituierte aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 2 638 760), Diaminobenzol-phosphonsäureester (DE-Offenlegungsschrift 2 459 491), Sulfnat- oder Carboxylatgruppen enthaltende aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 2 720 166) sowie die in der DE-Offenlegungsschrift 2 635 400 aufgeführten hochschmelzenden Diamine genannt. Beispiele für aliphatisch-aromatische Diamine sind die Aminoalkylthioaniline gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 734 574.

Als Kettenverlängerungsmittel können erfindungsgemäß auch Verbindungen wie 1-Mercapto-3-aminopropan, gegebenenfalls substituierte Aminosäuren, z.B. Glycin, Alanin, Valin, Serin und Lysin sowie gegebenenfalls substituierte Dicarbonsäuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäure und 4-Aminophthalsäure verwendet werden.

Ferner können gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Polyurethanfeststoff, als sogenannte Kettenabbrecher mitverwendet werden. Derartige monofunktionelle Verbindungen sind z.B. Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin und Cyclohexylamin, Monoalkohole wie Butanol, 2-Äthylhexanol, Octanol, Dodecanol, die verschiedenen Amylalkohole, Cyclohexanol, Äthylenglykolmonocäthyläther.

Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, als zusätzliche Vernetzer Polyole einzusetzen, welche Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen enthalten (DE-Offenlegungsschrift 2 719 372), vorzugsweise das Addukt von Bisulfit an Butandiol-1,4 bzw. dessen Alkoxylierungsprodukte.

Auch niedermolekulare Esterdiole vom Molekulargewicht bis 400, so wie sie in der DE-OS 29 22 967, Seiten 29-31 beschrieben werden, können erfindungsgemäß mitverwendet werden.

5. Wasser als Treibmittel
6. Gegebenenfalls als Hilfs- und Zusatzmittel:
- a) Leicht flüchtige anorganische oder organische Substanzen als weitere Treibmittel. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluor-trichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther, als anorganische Treibmittel z.B. Luft, CO_2 oder N_2O , in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azodicarbonamid oder Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.
- b) Katalysatoren der an sich bekannten Art, wie sie z.B. in der DE-OS 2 922 967, Seiten 32-35, im einzelnen beschrieben werden.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf den Polyether,

- 22 -

. 25.

- c) Oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusöl-sulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie Ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen z.B. kurzkettige Alkyl- oder Arylpolysiloxane und deren Halogen-derivate in Frage.

- d) Als Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat,

Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakterio statisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der US-Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag,

München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Beim maschinellen Verschäumen kann das erfindungsgemäße Vernertzergemisch über eine getrennte Leitung oder in Gegenwart der Polyether dosiert werden.

Bei der Schaumstoffherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, infrage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-Offen-

legungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekanntge-
worden sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaum-
stoffe herstellen (vgl. GB-Patentschrift 1 162 517,
DE-Offenlegungsschrift 2 153 086).

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch
Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppel-
transportbandverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Produkte finden z.B.
als Polstermaterialien, bevorzugt zur Herstellung von
Sitz- und Rückenpolsterungen, ferner auch als Isolierma-
terialien gegen Wärmeverlust oder gegen Schall, oder als
Konstruktionsmaterialien Anwendung.

- 26 -
• 29 •

Beispiele

Weichschaumblöcke wurden mit Hilfe einer kontinuierlich arbeitenden Verdüsungsmaschine nach folgenden Rezepturen hergestellt.

Beispiel 1

100 Gew.-Teile	eines trifunktionellen, auf Trimethylolpropan-gestarteten ethylenoxidhaltigen Polyetherpolyols der OH-Zahl 28
3,0 Gew.-Teile	Wasser
0,2 Gew.-Teile	Triethylendiamin
3,2 Gew.-Teile	Diisopropanolamin
0,5 Gew.-Teile	eines handelsüblichen Polysiloxan-stabilisators (KS 53 der BAYER AG)
2,0 Gew.-Teile	Trichlorethylphosphat
50,1 Gew.-Teile	eines allophanatisierten Toluylen-diisocyanates des NCO-Gehaltes 40,5 %

NCO-Index 98

Als Vernetzer wurden zusätzlich 2,1 Gew.-Teile technisches 1,2,3-Trishydroxyethyl-triazolidin-3,5-dion (hergestellt analog Beispiel 6 der DE-OS 2 908 627 mit 21,5 % OH) eingesetzt.

Als Vergleich (1a) wurde der obige Ansatz mit 1,5 Gew.-Teilen eines bekannten Vernetzers (Triethanolamin) verschäumt. Beide Schaumstoffe waren schrump- und störungsfrei; der aus 1 a resultierende Schaumstoff besitzt jedoch, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, eine

deutlich geringere Stauchhärte.

Dieser Stauchhärteverlust kann zwar, wie aus Vergleichsbeispiel 1 b hervorgeht, durch Verzicht auf den Polysiloxanstabilisator größtenteils eliminiert werden, der so erhaltene Schaumstoff weist jedoch Bodenstörungen in Form von großen Blasen und Verdichtung der Oberfläche auf.

	Beispiel 1	Vergleich 1 a (mit Polysiloxanstabilisator)	Vergleich 1 b (ohne Polysiloxanstabilisator)
Rohdichte (kg/m ³)	35	35	35
Stauchhärte (kPa) (bei 40 % Kompression)	2,1	1,6	1,9
Zugfestigkeit (kPa)	110	85	80
Bruchdehnung (%)	130	115	110
SAG-Faktor	2,8	2,7	2,8
Gewicht der Oberflächenhaut (kg/m ²)	1,91	1,95	2,43

Beispiel 2

100 Gew.-Teile	eines trifunktionellen Trimethylolpropan gestarteten ethylenoxidhaltigen Polyetherpolyols der OH-Zahl 28
3,0 Gew.-Teile	Wasser
0,2 Gew.-Teile	Triethylendiamin
3,2 Gew.-Teile	Diisopropanolamin
0,5 Gew.-Teile	eines Polysiloxanstabilisators gemäß Beispiel 1

2,0 Gew.-Teile Trichlorethylphosphat
58,8 Gew.-Teile eines allophanatisierten Toluylen-
diisocyanates des NCO-Gehaltes 40,5 %

NCO Index 115

Als Vernetzer wurden zusätzlich 2,1 g Gew.-Teile 1,2,4-
Tris-hydroxyethyl-triazolidin-3,5-dion von $F_p = 89 - 90^\circ\text{C}$
eingesetzt.

Es entstand ein offenzelliger, nicht schrumpfender
Schaumstoff mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

Rohdichte:	36 kg/m ³
Zugfestigkeit:	105 kPa
Bruchdehnung:	115 %
Stauchhärte bei 40 % Kompression	3,5 kPa
SAG-Faktor	2,8

Als Vergleich wurde der obige Ansatz mit 1,5 Gew.-Teilen
Triethanolamin verschäumt. Der aus der Vergleichs-
schäumung resultierende Schaumstoff war geschlossen-
zellig und zeigte nach Erkalten starke Schrumpfer-
scheinungen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)